

Mikroröhren

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201708526
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201708526

Röhrenförmige Selbstorganisation kovalenter organischer Netzwerke

Bappaditya Gole, Vladimir Stepanenko, Sabrina Rager, Matthias Grüne, Dana D. Medina, Thomas Bein, Frank Würthner und Florian Beuerle*

Sir Fraser Stoddart zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Trotz erheblicher Fortschritte bei der Synthese kovalenter organischer Netzwerke (COFs) wurde für diese Materialien bis jetzt nur sporadisch über den präzisen Aufbau von templatfreien Nano- und Mikrostrukturen berichtet. Auf der Suche nach farbstoffhaltigen porösen Materialien konnte ein neues konjugiertes Netzwerk, **DPP-TAPP-COF**, durch reversible Iminkondensationen zwischen 5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin (**TAPP**) und einem Diketopyrrolopyrrol-Dialdehyd (**DPP**) synthetisiert werden, das eine verstärkte Absorption bis zu $\lambda = 800$ nm aufweist. Überraschenderweise wurde für dieses COF eine spontane Aggregation zu hohlen Mikroröhren mit äußeren und inneren Durchmessern von $d \approx 300$ und 90 nm beobachtet. Detaillierte mechanistische Studien ergaben, dass sich zunächst schichtartige Agglomerate bilden, die mit der Zeit in röhrenförmige Mikrostrukturen transformiert werden.

Die Herstellung definierter nanoskaliger Überstrukturen war in den letzten Jahren eine wesentliche Errungenschaft der supramolekularen Chemie.^[1] Für eine präzise Kontrolle über Funktion und Materialeigenschaften muss die molekulare Organisation jedoch meist über noch größere Maßstäbe, z. B. auf der μm -Skala, beherrscht werden.^[2] In natürlichen Systemen ergeben sich Funktionen oft über definierte Mikrostrukturen, die durch Protein-gestützte Biomineralisation

generiert werden.^[3] Die gezielte Bottom-up-Fabrikation von künstlichen Mikrostrukturen würde das Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen signifikant verbessern, ist jedoch immer noch sehr schwer zu realisieren.

Kovalente organische Netzwerke (covalent organic frameworks, COFs) sind eine Klasse von kristallinen porösen Polymeren,^[4] aus der vielversprechende Materialien für mögliche Anwendungen in Bereichen wie Gasadsorption,^[5] Energiespeicherung,^[6] heterogener Katalyse^[7] oder Sensorik^[8] denkbar sind. Insbesondere zweidimensionale (2D)-COFs, die erweiterte π -Systeme oder definierte Donor-Akzeptor-Heteroübergänge auf der nm-Skala aufweisen, sind für Anwendungen im Bereich der Optoelektronik interessant.^[9] In den meisten Fällen können 2D-COFs jedoch lediglich als mikrokristalline Pulver isoliert werden. Innere Defekte^[10] und das kinetische Abfangen von kleineren Kristalliten durch disperse π -Stapelung von einzelnen Schichten sind dabei wahrscheinlich für das eingeschränkte Wachstum von größeren Einkristallen verantwortlich. Für einige COFs konnten dennoch definierte Morphologien wie Bänder,^[11] Fasern^[12]

[*] Dr. B. Gole, Dr. M. Grüne, Prof. Dr. F. Würthner, Dr. F. Beuerle
Universität Würzburg
Institut für Organische Chemie
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: florian.beuerle@uni-wuerzburg.de

Dr. B. Gole, Dr. V. Stepanenko, Prof. Dr. F. Würthner, Dr. F. Beuerle
Center for Nanosystems Chemistry &
Bavarian Polymer Institute, BPI
Theodor-Boveri-Weg, 97074 Würzburg (Deutschland)

S. Rager, Dr. D. D. Medina, Prof. Dr. T. Bein
Ludwig-Maximilians-Universität München
Fakultät für Chemie und Pharmazie &
Center for NanoScience, CeNS
Butenandtstraße 5-13, 81377 München (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) der Autoren sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201708526> zu finden.

© 2018 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

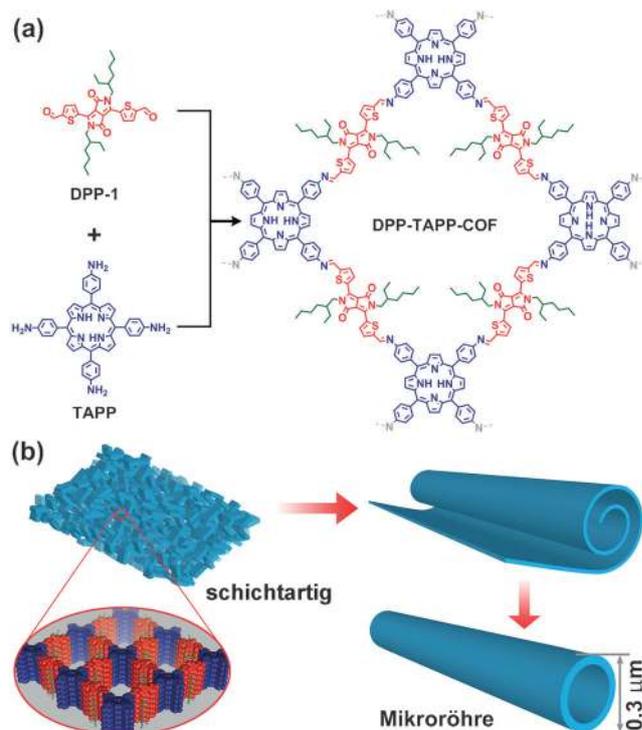


Abbildung 1. a) Synthese und b) postulierter Mechanismus für die mikrotubulare Selbstorganisation von **DPP-TAPP-COF**.

oder sphärische Aggregate^[13] beobachtet werden. Allerdings wurden bis jetzt nur in zwei Fällen für COF-basierte Hohlkugeln detaillierte mechanistische Studien durchgeführt.^[14] Weiterhin wurde über eine Templat-gestützte Synthese von COF-Nanoröhren berichtet.^[15] In diesem Fall mussten die Template jedoch unter zusätzlichem Aufwand zunächst synthetisiert und schließlich wieder so entfernt werden, dass dabei die COF-Eigenschaften nicht irreversibel beeinträchtigt wurden.

Hier berichten wir über die Synthese des Netzwerks **DPP-TAPP-COF**, das sich aus Diketopyrrolopyrrol(DPP)- und Tetraphenylporphyrin-Untereinheiten zusammensetzt. Dieses Imin-COF bildet einzigartige mikrotubuläre Überstrukturen mit gleichförmigen Durchmessern und definierten Hohlräumen, was es unseres Wissens nach zum ersten Beispiel für die Bottom-up-Selbstorganisation von mikrotubulären COF-Materialien macht (Abbildung 1).

Auf der Suche nach farbstoffhaltigen COFs untersuchten wir die Reaktion von 5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin (**TAPP**)^[16] und dem Dialdehyd-Derivat **DPP-1** des organischen Halbleiters DPP^[17] mit löslichkeitsvermittelnden Ethylhexyl-Seitenketten. Nach einer AcOH-katalysierten solvothermalen Reaktion in *n*-BuOH/Mesitylen (3:1) über fünf Tage bei 120 °C wurde ein mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Waschen mit wasserfreiem THF und Aceton sowie Trocknung im Hochvakuum führte zur Isolierung von dunkelviolett **DPP-TAPP-COF** (Abbildung 1 a) in 53 % Ausbeute. Bemerkenswerterweise führten bereits minimale Abweichungen von diesen optimierten Reaktionsbedingungen zur ausschließlichen Bildung von amorphen Produkten (siehe Tabelle S1 der Hintergrundinformationen).

Raster- (REM-) und transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahmen ergaben, dass sich **DPP-TAPP-COF** überwiegend in definierten und bis zu 20 μm langen mikrotubulären Überstrukturen anordnet (Abbildung 2). Der Großteil dieser Mikroröhren ist zu größeren Bündeln aggregiert, in einigen Fällen konnten jedoch auch isolierte Röhren beobachtet werden, die wahrscheinlich durch mechanische Trennung unter den Ultraschallbedingungen der Probenpräparation entstanden. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) an verschiedenen Positionen auf unterschiedlichen Röhren ergab eine einheitliche atomare Zusammensetzung, was auf die Bildung eines homogenen Kompositmaterials schließen lässt (Abbildung S10). REM- und rastertransmissionselektronenmikroskopische (RTEM-) Aufnahmen (Abbildung 2 b,e) zeigten eindeutig die hohle Struktur und eine bemerkenswert glatte Oberfläche für die Röhren. Eine statistische Auswertung ergab Durchschnittswerte von $d = (303 \pm 38)$ und (87 ± 21) nm für die äußeren und inneren Durchmesser (Abbildung 2 f), was einer Wandstärke von $d = (105 \pm 9)$ nm entspricht (Abbildung S23). Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen (Abbildung 2 d) lassen ein periodisches rautenförmiges Netzwerk mit Domänengrößen im Bereich von $d = 20\text{--}30$ nm erkennen.

In der Tat konnte die Netzwerkbildung auch durch weitere analytische Daten bestätigt werden. Im FT-IR-Spektrum (Abbildung S5) trat neben der nahezu quantitativen Auslöschung der Aldehyd-Bande bei $\tilde{\nu} = 1649\text{ cm}^{-1}$ eine neu entstandene Absorption bei $\tilde{\nu} = 1582\text{ cm}^{-1}$ auf, die einer C=N-

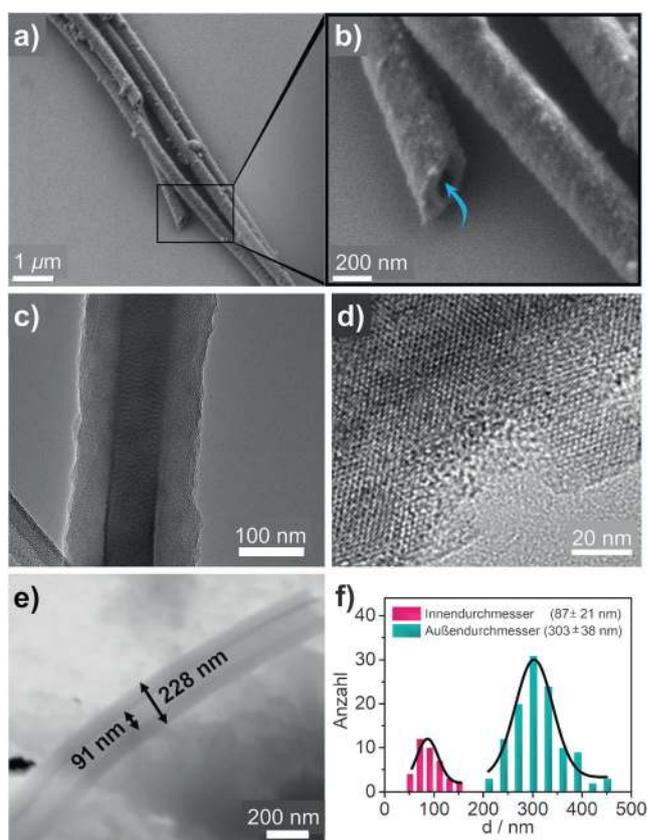


Abbildung 2. a), b) REM- und c) TEM-Aufnahmen von **DPP-TAPP-COF**-Mikroröhren; d) hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Außenseite einer Mikroröhre, die kristalline Domänen erkennen lässt; e) RTEM-Aufnahme einer einzelnen Mikroröhre, die den inneren Hohlraum veranschaulicht; f) statistische Verteilung der inneren und äußeren Röhrendurchmesser.

Streckschwingung zugeordnet werden kann. Auch die Bande für die Streckschwingung der Amino-Gruppen von **TAPP** bei $\tilde{\nu} = 3316\text{ cm}^{-1}$ verschwand nach der Polymerisation fast vollständig. Ähnliche Änderungen, die identische Funktionalitäten und Verknüpfungen nahelegen, wurden für die Modellverbindung **M-1** beobachtet, die einem repräsentativen Ausschnitt aus dem Netzwerk entspricht und zwei **TPP**-Einheiten an ein **DPP-1**-Molekül konjugiert hat. Festkörper-¹³C-Kreuzpolarisations-Magic-Angle-Spinning-NMR-Spektren (CP-MAS; Abbildung 3 d–f) für sowohl **DPP-TAPP-COF** als auch **M-1** sind in exzellenter Übereinstimmung mit den aus einer CDCl₃-Lösung erhaltenen ¹³C-NMR-Daten für **M-1**. Die Abwesenheit eines Aldehyd-Signals mit einer chemischen Verschiebung von mehr als $\delta = 180$ ppm deutet auf die nahezu quantitative Umsetzung der DPP-Vorstufe hin. Eine Elementaranalyse für **DPP-TAPP-COF** zeugt ebenfalls von der effizienten Synthese eines polymeren Materials aus beiden Monomeren (siehe Hintergrundinformationen für mehr Details). Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ergab eine thermische Stabilität bis zu 350 °C, gefolgt von einem Gewichtsverlust von ungefähr 20 %, der wahrscheinlich auf eine Abspaltung der Alkyl-Seitenketten zurückzuführen ist,^[18] sowie der endgültigen Zersetzung bei 450 °C (Abbildung S6). Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) lie-

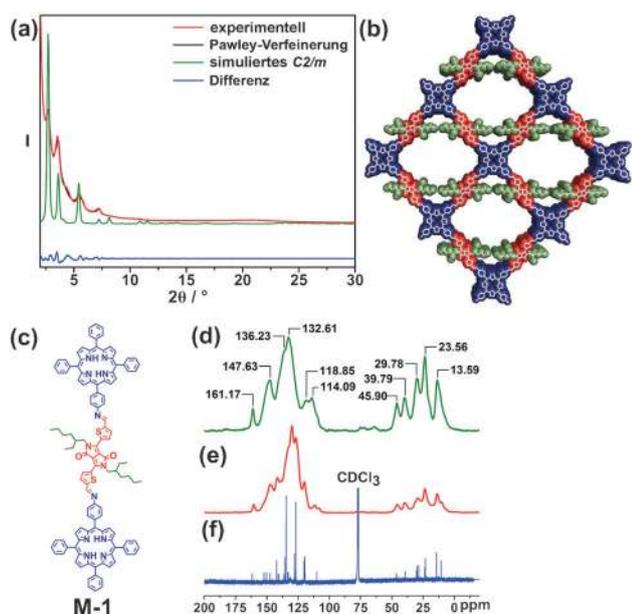


Abbildung 3. a) Pulverröntgendiffraktogramme für **DPP-TAPP-COF**: Experiment (rot), Pawley-Verfeinerung (schwarz), Simulation (grün) und Differenz-Auftragung (blau). b) Simulierte Elementarzelle für ein monoklines Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/m*. c) Modellverbindung **M-1**. Festkörper-¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren für d) **DPP-TAPP-COF** und e) **M-1**. f) ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400 MHz, RT) für **M-1**.

ferte Bragg-Reflexionen im niedrigen 2θ -Bereich bei 2.68° , 3.51° , 4.26° , 5.49° und 7.17° , die den 110-, 020-, 120-, 220- und 040-Netzebenen zugeordnet werden konnten (Abbildung 3a) und somit die Bildung von kleineren kristallinen COF-Domänen nahelegen. Ein in der Raumgruppe *C2/m* simuliertes Pulverdiffraktogramm mit einer ekliptischen, jedoch leicht versetzten (ca. 1 \AA) AA-Stapelung (siehe Hintergrundinformationen für mehr Details) liefert ein gutes Modell für die Struktur von **DPP-TAPP-COF** (Abbildung 3b). Pawley-Verfeinerung führte zu den Elementarzellparametern $a = 45.3$, $b = 48.1$, $c = 3.9 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 74.3^\circ$ ($R_{wp} = 3.82\%$ und $R_p = 2.86\%$).

N_2 -Sorptions-Messungen wurden nach einer Aktivierung des Materials über zwölf Stunden bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum durchgeführt. Die erhaltene Sorptionsisotherme (Abbildung S9) und die berechnete BET-Oberfläche von $139 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ lassen auf eine relativ geringe N_2 -Aufnahme schließen, was wir auf die versetzte Stapelung der Schichten sowie hauptsächlich eine Blockade des Porensystems durch die sterisch anspruchsvollen Seitenketten zurückführen.

Das Absorptionsspektrum für **M-1** entspricht nahezu der Summe der Spektren von **NH₂-TPP** und **DPP-1**, mit der Ausnahme einer kleinen Erhöhung der Absorption für die Q-Banden bei $\lambda = 590$ und 650 nm (Abbildung 4a). Sterische Wechselwirkungen der Phenylringe mit dem Porphyrinkern führen wahrscheinlich zu einer signifikanten Verdrehung und einer daraus folgenden geringen π -Konjugation. Diffuse-Reflexions-Spektroskopie an **DPP-TAPP-COF** ergab jedoch eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums hin zu $\lambda = 670 \text{ nm}$ (Abbildung 4b), die durch eine Planarisierung des π -Systems und die ausgeprägte Aggregation der einzel-

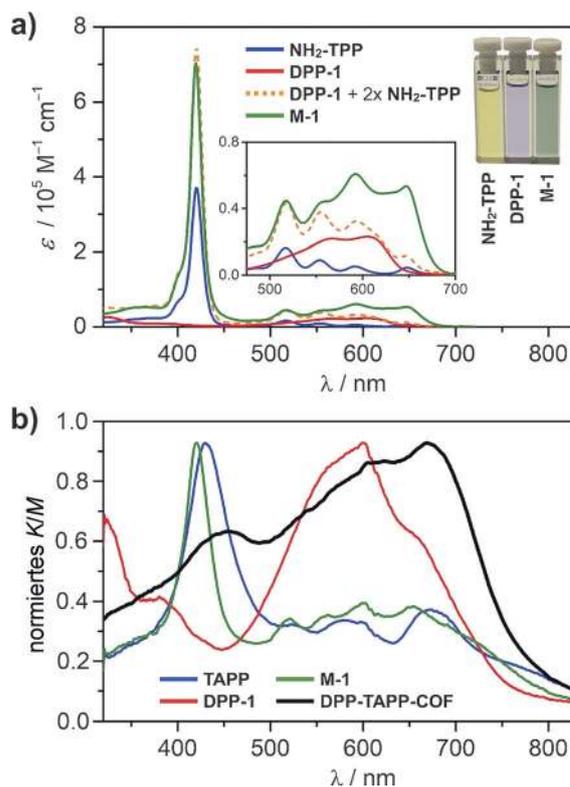


Abbildung 4. a) UV/Vis-Absorptionsspektren (CHCl₃, RT) für **M-1**, **NH₂-TPP** und **DPP-1**. Als Einschub sind eine Vergrößerung der Region von $\lambda = 500$ bis 700 nm und die tatsächlichen Farben der Verbindungen in CHCl₃ abgebildet. b) Kubelka-Munk-Funktionen für Diffuse-Reflexions-Spektren von **DPP-TAPP-COF**, **M-1** und den Vorstufen **TAPP** und **DPP-1**. Die Spektren sind jeweils auf das globale Absorptionsmaximum normiert.

nen Schichten im COF erklärt werden kann.^[16b] Zusätzlich erhöht sich das relative Intensitätsverhältnis zwischen den Q- und Soret-Banden von 0.4 und 0.41 im Fall von **TAPP** und **M-1** auf 1.47 für das COF. Aufgrund dieser erhöhten Absorption kann **DPP-TAPP-COF** verstärkt Photonen im sichtbaren und nahen Infrarot-Bereich ernten.

Für zeitabhängige morphologische Studien wurden COF-Reaktionsansätze auf mehrere Pyrex-Röhrchen verteilt und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten aufgearbeitet. REM-Aufnahmen nach einem Tag zeigten die anfängliche Bildung von plättchenartigen Agglomeraten von einzelnen kleineren Kristalliten (Abbildung 5a). Nach vier Tagen konnten deutlich glattere Oberflächen für diese Plättchen beobachtet werden, und es zeigten sich bereits erste Anzeichen für das Aufrollen von einigen dieser dünnen Schichten (Abbildungen 5b,c). Nach fünf Tagen wurden überwiegend hohle Mikroröhren (Abbildung 5d) neben einigen verbliebenen plättchenartigen Aggregaten isoliert. Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeiten bis hin zu 15 Tagen führte dann wieder zu einem Aufrauen und Einreißen der Röhrenwände, was durch REM-Aufnahmen (Abbildung S17e,f) und Pulverdiffraktometrie (Abbildung S16) nachgewiesen werden konnte. Nach ihrer Isolierung sind die COF-Mikroröhren jedoch über längere Zeit stabil, und in PXRD-Messungen ergaben sich auch nach mehreren Monaten keine Anzeichen

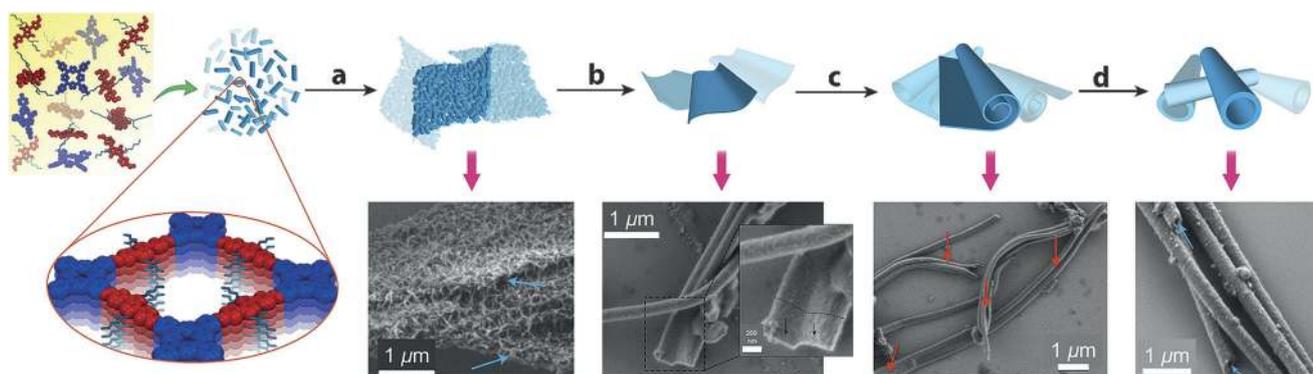


Abbildung 5. Postulierter Mechanismus für die Bildung der Mikroröhren: a) Agglomeration von kleinen **DPP-TAPP-COF**-Kristalliten in schichtartigen Aggregaten, b) Glättung und Verdichtung der Schichten über reversible Imin-Kondensationen, c) Aufrollen der Schichten und d) Bildung und Schließung der Mikroröhren durch reversible Imin-Kondensationen.

für eine Zersetzung. Aufgrund dieser Datenlage gibt es keine Hinweise auf ein Wachstum der Röhren über Ostwald-Reifung, wie es kürzlich für die Bildung von sphärischen COF-Partikeln vorgeschlagen wurde.^[14a] Vielmehr postulieren wir den folgenden Mechanismus für die Bildung der Mikroröhren (Abbildung 5): Zunächst bilden sich kleine Kristallite aus Imin-Kondensationsprodukten, die sich wahrscheinlich infolge von attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den verzweigten Alkylketten zu schichtartigen Aggregaten zusammenlagern. Im Laufe der Zeit wachsen diese Kristallisationskeime durch Reaktionen mit nicht umgesetztem Startmaterial oder Korngrenzenverbrauch über reaktive Aldehyd- und Amin-Gruppen an den Grenzflächen. (Abbildungen S19 und S20). Diese Transformationen gehen einher mit einer Änderung der Schichtdicke von $d = 500$ zu 100 nm für die ursprünglichen und vereinheitlichten Schichten. Wir schlagen weiterhin vor, dass das spontane Aufrollen in die röhrenartigen Überstrukturen (rote Pfeile in Abbildung 5c) durch eine Minimierung von destabilisierenden Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel induziert wird, wie es zuvor bereits für andere supramolekulare Nanoröhren^[19] oder mikroporöse Polymere postuliert wurde.^[20] Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, dass die Mikroröhren und die glatten Schichten ungefähr gleiche Wandstärken aufweisen. Schlussendlich bilden sich die definierten und gleichförmigen Mikroröhren wahrscheinlich durch dynamische Imin-Reaktionen von nicht umgesetzten Aldehyden und Aminen an den Rändern.

DPP- und TPP-Chromophore wurden durch reversible Imin-Kondensationen in ein einzelnes konjugiertes COF implementiert. UV/Vis-Absorptionsmessungen ergaben eine signifikante Rotverschiebung durch die Bildung des Netzwerks, die auf eine verstärkte Konjugation und Delokalisation innerhalb und zwischen den COF-Schichten zurückgeführt wurde. Überraschenderweise kommt es zu einer Selbstorganisation der **DPP-TAPP-COF**-Kristallite zu röhrenförmigen Aggregaten mit einer engen Größenverteilung, was durch REM- und STEM-Aufnahmen nachgewiesen wurde. Zeitabhängige Studien stützen die Hypothese, dass die Mikroröhren durch das Aufrollen von Kristallit-Schichten entstehen. Diese ersten Erkenntnisse bieten den Startpunkt für weitere Untersuchungen an einzelnen Mikroröhren oder zum

Einschluss von geeigneten Gastmolekülen oder größeren Nanostrukturen, die eine weitere Abstimmung der Materialeigenschaften ermöglichen.

Danksagung

Dem FCI (Liebig-Stipendium für F.B.) und dem Bayerischen Forschungsprogramm „Solar Technologies Go Hybrid“ wird für die großzügige finanzielle Unterstützung gedankt. T.B. bedankt sich bei der DFG für die Unterstützung im Rahmen des Forschungsclusters der Nanosystem-Initiative München (NIM). Darüber hinaus wurde dieses Projekt durch den Europäischen Forschungsrat im Rahmen des siebten Forschungsrahmenprogramms der EU (FP7/2007–2013, ERC-Fördervertrag-Nr. 321339) gefördert.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Diketopyrrolopyrrole · Imine · Kovalente organische Netzwerke · Mikroröhren · Porphyrine

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 846–850
Angew. Chem. **2018**, *130*, 856–860

- [1] a) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813–817; b) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516–1520; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1542–1546; c) S. Klotzbach, F. Beuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10356–10360; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10497–10502; d) F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962–1052.
- [2] a) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418–2421; b) J.-F. Lutz, J.-M. Lehn, E. W. Meijer, K. Matyjaszewski, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16024; c) X. Zhou, Q. Jin, L. Zhang, Z. Shen, L. Jiang, M. Liu, *Small* **2016**, *12*, 4743–4752.
- [3] a) L. B. Gower, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4551–4627; b) H. Cölfen, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 960–961.

- [4] a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170; b) E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 672–677; c) L. Ascherl, T. Sick, J. T. Margraf, S. H. Lapidus, M. Calik, C. Hettstedt, K. Karaghiosoff, M. Döblinger, T. Clark, K. W. Chapman, F. Auras, T. Bein, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 310–316; d) D. Rodríguez-San-Miguel, A. Abrishamkar, J. A. R. Navarro, R. Rodríguez-Trujillo, D. B. Amabilino, R. Mas-Ballesté, F. Zamora, J. Puigmartí-Luis, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9212–9215; e) G. Lin, H. Ding, D. Yuan, B. Wang, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3302–3305; f) P. J. Waller, F. Gándara, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053–3063; g) X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010–6022; h) N. Huang, P. Wang, D. Jiang, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16068.
- [5] a) S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11580–11581; b) C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235–238; c) Y. Zeng, R. Zou, Z. Luo, H. Zhang, X. Yao, X. Ma, R. Zou, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1020–1023.
- [6] a) C. R. DeBlase, K. E. Silberstein, T.-T. Truong, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16821–16824; b) C. R. Mulzer, L. Shen, R. P. Bisbey, J. R. McKone, N. Zhang, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 667–673; c) V. S. Vyas, V. W.-h. Lau, B. V. Lotsch, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5191–5204.
- [7] a) Q. Fang, S. Gu, J. Zheng, Z. Zhuang, S. Qiu, Y. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2878–2882; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2922–2926; b) H. Xu, J. Gao, D. Jiang, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 905–912; c) S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi, C. J. Chang, *Science* **2015**, *349*, 1208–1213; d) H.-S. Xu, S.-Y. Ding, W.-K. An, H. Wu, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11489–11492.
- [8] a) S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310–17313; b) S.-Y. Ding, M. Dong, Y.-W. Wang, Y.-T. Chen, H.-Z. Wang, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3031–3037; c) Z. Li, Y. Zhang, H. Xia, Y. Mu, X. Liu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6613–6616.
- [9] a) X. Feng, L. Chen, Y. Honsho, O. Saengsawang, L. Liu, L. Wang, A. Saeki, S. Irle, S. Seki, Y. Dong, D. Jiang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3026–3031; b) M. Dogru, M. Handloser, F. Auras, T. Kunz, D. Medina, A. Hartschuh, P. Knochel, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2920–2924; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2992–2996.
- [10] N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gimes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6678–6679.
- [11] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826–8830; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8958–8962.
- [12] W. Huang, Y. Jiang, X. Li, X. Li, J. Wang, Q. Wu, X. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8845–8849.
- [13] a) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272; b) S. B. Kalidindi, C. Wiktor, A. Ramakrishnan, J. Weßing, A. Schneemann, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 463–465; c) C. Qian, S.-Q. Xu, G.-F. Jiang, T.-G. Zhan, X. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17784–17789.
- [14] a) S. Kandambeth, V. Venkatesh, D. B. Shinde, S. Kumari, A. Halder, S. Verma, R. Banerjee, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6786; b) A. Halder, S. Kandambeth, B. P. Biswal, G. Kaur, N. C. Roy, M. Addicoat, J. K. Salunke, S. Banerjee, K. Vanka, T. Heine, S. Verma, R. Banerjee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7806–7810; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7937–7941.
- [15] P. Pachfule, S. Kandambeth, A. Mallick, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11717–11720.
- [16] a) S. Wan, F. Gándara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094–4097; b) A. Nagai, X. Chen, X. Feng, X. Ding, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3770–3774; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3858–3862.
- [17] a) R. B. Zerdan, N. T. Shewmon, Y. Zhu, J. P. Mudrick, K. J. Chesney, J. Xue, R. K. Castellano, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5993–6004; b) M. Grzybowski, D. T. Gryko, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 280–320; c) M. Stolte, S.-L. Suraru, P. Diemer, T. He, C. Burschka, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 7415–7422.
- [18] Q. Ge, J. Ran, J. Miao, Z. Yang, T. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 28545–28553.
- [19] N. Kameta, H. Minamikawa, M. Masuda, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4539–4561.
- [20] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574–8578; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8728–8732.

Manuskript erhalten: 22. August 2017

Veränderte Fassung erhalten: 25. Oktober 2017

Akzeptierte Fassung online: 26. Oktober 2017

Endgültige Fassung online: 13. Dezember 2017